

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JCS71 U.S. PTO  
09/924737  
08/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-240595

出 願 人  
Applicant(s):

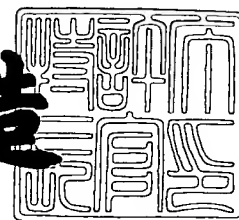
新日本製鐵株式会社  
武田薬品工業株式会社

11-3  
D.G.  
10-30-82

2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3017864

【書類名】 特許願

【整理番号】 122867

【提出日】 平成12年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B05D 7/24

B05D 7/14

C22C 38/18

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 森 陽一郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 宮坂 明博

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 金井 洋

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 山岡 育郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町 2 丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工  
業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 田和 努

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町 2 丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工

業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 甲田 千佳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 西村 光弘

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【電話番号】 03-3503-2640

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802131

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板および燃料タンクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オーステナイト系ステンレス鋼板、フェライト系ステンレス鋼板または二相系ステンレス鋼板の表層に、可溶型潤滑樹脂皮膜を両面または片面に被覆することを特徴とする成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項 2】 オーステナイト系ステンレス鋼板中に、質量%で、

C : 0.5%以下、

Si : 5%以下、

Mn : 15%以下、

P : 0.1%以下、

S : 0.05%以下、

Ni : 6~20%、

Cr : 15~30%、

N : 0.5%以下、

Al : 0.001~5%

を含有し残部 Fe および不可避不純物からなることを特徴とする請求項 1 記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項 3】 フェライト系ステンレス鋼板中に、質量%で、

C : 0.5%以下、

Si : 3%以下、

Mn : 5%以下、

P : 0.1%以下、

S : 0.05%以下、

Ni : 5%以下、

Cr : 9~30%、

N : 0.2%以下、

A l : 0 . 0 0 1 ~ 5 %

を含有し残部 F e および不可避不純物からなることを特徴とする請求項 1 記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項 4】 二相系ステンレス鋼板中に、質量%で、

C : 0 . 5 % 以下、

S i : 5 % 以下、

M n : 1 5 % 以下、

P : 0 . 1 % 以下、

S : 0 . 0 5 % 以下、

N i : 2 ~ 2 0 %、

C r : 1 2 ~ 3 0 %、

N : 0 . 5 % 以下、

A l : 0 . 0 0 1 ~ 5 %

を含有し残部 F e および不可避不純物からなることを特徴とする請求項 1 記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項 5】 請求項 2 , 3 , 4 のいずれかに記載のステンレス鋼板中に、質量%で、

M o : 0 . 0 1 ~ 8 %、

C u : 0 . 0 1 ~ 5 %、

T i : 0 . 0 1 ~ 1 %、

N b : 0 . 0 1 ~ 1 %、

V : 0 . 0 1 ~ 1 %、

M g : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 %、

C a : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 %、

B : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 %、

W : 0 . 0 1 ~ 5 %

の 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項 6】 燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板において、

可溶型潤滑樹脂皮膜がカルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上である可溶型ポリウレタン水性組成物（A）、および前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して1～30質量%の潤滑機能付与剤（B）を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項7】 燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板において、可溶型潤滑樹脂皮膜がカルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上である可溶型ポリウレタン水性組成物（A）、前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して1～30質量%の潤滑機能付与剤（B）、および前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して1～30質量%のシリカ粒子（C）を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項8】 可溶型潤滑樹脂皮膜を形成する可溶型ポリウレタン水性組成物（A）に含まれる酸基の量が、酸価で30～180の範囲であることを特徴とする請求項6または7記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項9】 可溶型潤滑樹脂皮膜を形成する可溶型ポリウレタン水性組成物（A）に含まれる酸基の中和剤が水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウムであることを特徴とする請求項6または7記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項10】 可溶型潤滑樹脂皮膜を形成する可溶型ポリウレタン水性組成物（A）を構成する主成分がポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項6または7記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項11】 潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなる請求項6または7記載の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の可溶型潤滑樹脂皮膜を被覆した燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を成形加工する工程と、成形加工された前記可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板をアルカリまたは温水

で処理して前記可溶型潤滑樹脂皮膜を除去する工程と、前記可溶型潤滑樹脂皮膜を除去した前記可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を溶接する工程、を含む燃料タンクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可溶型潤滑皮膜を形成してなる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板および燃料タンクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の燃料タンクは複雑な形状を有する場合が多いことから優れた加工性(深絞り特性)が要求される。また、自動車の重要保安部品であるため、その使用材料には、フィルター目詰まりにつながるような腐食生成物が無く、穴あき腐食の懸念のない材料で、しかも容易に安定して溶接できる材料であることが重要である。これら様々な特性を有する材料として、Pb-Sn合金めっき鋼板(特公昭57-61833号公報)が自動車燃料タンク素材として幅広く使用されてきている。この材料はガソリンに対して安定な化学的性質を有し、かつめっきが潤滑性に優れるためプレス成形性に優れ、またスポット溶接やシーム溶接等の抵抗溶接性にも優れている。しかし、近年環境への負荷という意味から鉛を使用しない材料が求められている。

【0003】

この様な鉛を使用しない燃料タンク用素材の一つがAl系めっき鋼板である。Alはその表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、ガソリンを始めとして、アルコールや、ガソリンが劣化した際に生じる有機酸に対し、良好な耐食性を示す。Alめっき鋼板を燃料タンクに製造する際に、課題となるのが溶接性と加工性であり、それらを改善する処理が特願平8-287997号などで提案されている。

一方、穴あき腐食の懸念からさらなる耐食性の要求に応える燃料タンク用素材として、ステンレス鋼板が挙げられる。ステンレス鋼板は優れた耐食性と溶接性

を兼ね備えており、要求されるタンク形状に加工することが可能であれば優れた燃料タンク用素材となる。しかし、ステンレス鋼板の加工性は燃料タンクの複雑な形状を満足するレベルにはない場合が多いという問題があった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題点を解決して、可溶型潤滑皮膜を両面または片面に被覆してなる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板および燃料タンクの製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

発明者らは上述した課題を解決し、成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を得るべく鋭意研究を重ねた。

その結果、オーステナイト系ステンレス鋼板およびフェライト系ステンレス鋼板および二相系ステンレス鋼板の表層に、可溶型潤滑樹脂皮膜を両面または片面に被覆したステンレス鋼板が上記目的を達成できることを見だし本発明に至った。すなわち、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、オーステナイト系ステンレス鋼板およびフェライト系ステンレス鋼板および二相系ステンレス鋼板の表層に、可溶型潤滑樹脂皮膜を両面または片面に被覆することを特徴としている。この可溶型潤滑樹脂皮膜が被覆されることにより、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下でも優れた成形性が達成できる燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を得ることができる。

#### 【0006】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、オーステナイト系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：5%以下、Mn：15%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：6～20%、Cr：15～30%、N：0.5%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴としている。タンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と製造コストを考慮し、オー



ステナイト系ステンレス鋼板の上記成分が上記範囲を満足することが望ましい。

【0007】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、フェライト系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：3%以下、Mn：5%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：5%以下、Cr：9～30%、N：0.2%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴としている。タンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と製造コストを考慮し、フェライト系ステンレス鋼板の上記成分が上記範囲を満足することが望ましい。

【0008】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、二相系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：5%以下、Mn：15%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：2～20%、Cr：12～30%、N：0.5%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴としている。タンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と、製造コストを考慮し、二相系ステンレス鋼板の上記成分が上記範囲を満足することが望ましい。

【0009】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、前記オーステナイト系ステンレス鋼板およびフェライト系ステンレス鋼板および二相系ステンレス鋼板いずれかのステンレス鋼板中に、質量%で、Mo：0.01～8%、Cu：0.01～5%、Ti：0.01～1%、Nb：0.01～1%、V：0.01～1%、Mg：0.001～0.1%、Ca：0.001～0.1%、B：0.0005～0.05%、W：0.01～5%の1種または2種以上をさらに含有することを特徴としている。

【0010】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑樹脂皮膜がカルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上である可溶型ポリウレタ

ン水性組成物（Ａ）、および前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して１～３０質量％の潤滑機能付与剤（Ｂ）を主成分とすることを特徴としている。この可溶型潤滑樹脂皮膜が被覆されることにより、深絞り加工やしごき加工などのより厳しい連続プレス成形条件下でも優れた成形性が達成できる燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を得ることができる。

【００１１】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑樹脂皮膜がカルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が１００℃以上である可溶型ポリウレタン水性組成物（Ａ）、前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して１～３０質量％の潤滑機能付与剤（Ｂ）、および前記可溶型ポリウレタン水性組成物に対して１～３０質量％のシリカ粒子（Ｃ）を主成分とすることを特徴としている。シリカ粒子を上記範囲で添加することにより、可溶型潤滑樹脂皮膜とステンレス表面との密着性が向上し、さらにアルカリ可溶型潤滑皮膜の皮膜強度が向上し耐かじり性が向上する。

【００１２】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑皮膜を構成する可溶型ポリウレタン水性組成物に含まれる酸基の量が、酸価で３０～１８０の範囲であることを特徴としている。酸価が３０～１８０の範囲でポリウレタン分子中に酸基を有する化合物が導入されることにより、乾燥皮膜のガラス転移温度が１００℃以上であるにもかかわらず、厳しい成形条件においてもその成形に追従できる塗膜の柔軟性を有することができる。

【００１３】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑皮膜を形成する可溶型ポリウレタン水性組成物（Ａ）に含まれる酸基の中和剤が水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウムであることを特徴としている。酸基の中和剤が水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウムであることにより、本発明で必要とされる可溶性が達成できる。

## 【0014】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑皮膜を形成する可溶型ポリウレタン水性組成物（A）を構成する主成分がポリエステルポリオールであることを特徴としている。可溶型ポリウレタン水性組成物（A）を構成する主成分がポリエステルポリオールであることにより、室温のような低温においても本発明で必要とされる可溶性を達成することができる。

## 【0015】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑皮膜を形成する潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなることを特徴としている。上記潤滑機能付与剤の添加により、幅広い温度範囲で低い動摩擦係数を有し、良好な潤滑性能を得ることが可能となる。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明をさらに詳述する。

本発明者らは、成形性に優れた燃料タンク用表面処理ステンレス鋼板を鋭意検討した結果、オーステナイト系ステンレス鋼板およびフェライト系ステンレス鋼板および二相系ステンレス鋼板の表層に、可溶型潤滑樹脂皮膜を両面または片面に被覆した可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板が、上記性能を満たすことを突き止めた。まず、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板において、原板として用いるオーステナイト系ステンレス鋼板は、オーステナイト系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：5%以下、Mn：15%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：6～20%、Cr：15～30%、N：0.5%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることが望ましい。上記範囲を満足することによりタンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と、製造コストを満足する。

## 【0017】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板において、原板として用いるフェライト系ステンレス鋼板は、フェライト系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：3%以下、Mn：5%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：5%以下、Cr：9～30%、N：0.2%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることが望ましい。上記範囲を満足することによりタンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と、製造コストを満足する。

## 【0018】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板において、原板として用いる二相系ステンレス鋼板は、二相系ステンレス鋼板中に、質量%で、C：0.5%以下、Si：5%以下、Mn：15%以下、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Ni：2～20%、Cr：12～30%、N：0.5%以下、Al：0.001～5%を含有し残部Feおよび不可避不純物からなることが望ましい。上記範囲を満足することによりタンク用材料としての耐食性、加工性などの性能と、製造コストを満足する。

## 【0019】

また、本発明に係わる成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、前記オーステナイト系ステンレス鋼板およびフェライト系ステンレス鋼板および二相系ステンレス鋼板いずれかのステンレス鋼板中に、質量%で、Mo：0.01～8%、Cu：0.01～5%、Ti：0.01～1%、Nb：0.01～1%、V：0.01～1%、Mg：0.001～0.1%、Ca：0.001～0.1%、B：0.0005～0.05%、W：0.01～5%の1種または2種以上をさらに含有していてもよい。

## 【0020】

可溶型潤滑樹脂皮膜としては、ポリエチレングリコール系、ポリプロピレングリコール系、ポリビニルアルコール系、アクリル系、ポリエステル系、ウレタン系などがある。可溶型とするために、樹脂水分散体または水溶性樹脂でなければならない。ポリエチレングリコール系では、皮膜形成性の観点から、平均分子量

3000以上のポリエチレングリコールおよび変性ポリエチレングリコールが挙げられる。変性ポリエチレングリコールとしては、イソシアネート変性ポリエチレングリコール、エポキシ変性ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0021】

ポリプロピレングリコール系では、皮膜形成性の観点から、平均分子量3000以上のポリプロピレングリコールおよび変性ポリプロピレングリコールが挙げられる。変性ポリプロピレングリコールとしては、イソシアネート変性ポリプロピレングリコール、エポキシ変性ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

ポリビニルアルコール系では、完全ケン化型ポリビニルアルコール、部分ケン化型ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0022】

アクリル系としては、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、イタコン酸の共重合体が挙げられる。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸nブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸2ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸nブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸nヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどがある。共重合体としては、スチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル、アクリルニトリル、などが挙げられる。

【0023】

ポリエステル系については、ポリエステルを構成する多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3ブチレングリコール、1, 6ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられ、多塩基酸として

は、無水フタル酸、イソフタル酸テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。ポリウレタン系としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオールと、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、脂環族ジイソシアネートを反応したもの等が挙げられる。

## 【0024】

これら可溶型潤滑樹脂としては多種のものが使用できるが、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下でも優れた成形性が達成できる可溶型潤滑樹脂皮膜として、可溶型ポリウレタン水性組成物を用いた潤滑樹脂皮膜が特に有効である。ここで、燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板の表層に被覆される可溶型潤滑樹脂皮膜を構成する可溶型ポリウレタン水性組成物についてより詳細に説明する。

## 【0025】

本発明に係るカルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上である可溶型ポリウレタン水性組成物は、1分子あたり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物と、1分子あたり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物と、分子内に少なくとも1個以上の活性水素基を有し、かつカルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を含有する化合物を反応させ、水に溶解または分散させることにより得ることができる。

## 【0026】

本発明で使用される1分子あたり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-

3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、例えば1, 3-又は1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えばトリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートヘキサン等のトリイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルジメチルエタン-2, 2'-5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート等のポリイソシアネート単量体、上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カーボジイミド、炭酸ガスと上記ポリイソシアネート単量体とから得られる2, 4, 6-オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の分子量200未満の低分子量ポリオールの上記ポリイソシアネート単量体への付加体、例えば分子量200~200000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール

、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール等の上記ポリイソシアネート単量体への付加体等が挙げられる。

前記各種のイソシアネート基を有する化合物が使用されるが、ガラス転移温度が100℃以上で十分な加工性を達成するためには、芳香族、芳香脂肪族、もしくは脂環族イソシアネート化合物を使用し、反応させることが好ましい。

#### 【0027】

次に、1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物としては、例えば活性水素を有する基として、アミノ基、水酸基、メルカプト基を有する化合物が挙げられるが、イソシアネート基との反応速度、及び塗布後の機械的物性を考えると、水酸基を有する化合物が好ましい。また、前記活性水素基を有する化合物の官能基数は塗膜の機械的物性を良好に保つという点から2～6が好ましく、2～4が特に好ましい。また、前記活性水素基を有する化合物の分子量は最終的な塗膜性能に与えるウレタン結合の濃度、及び製造上の作業性の点から200～10000が好ましく、300～5000が特に好ましい。

#### 【0028】

前記活性水素基が水酸基である化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール、又はそれらの混合物が挙げられる。さらに塗膜性状を最適化するためウレタン基濃度を調節する目的で、前記したポリオール以外に分子量が62～200の低分子量ポリオールを混合してもよい。これら低分子量ポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1



、5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のポリエステルポリオールの製造に使用されるグリコール類や、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の化合物が挙げられる。

#### 【0029】

前記各種の活性水素基を有する化合物が使用されるが、室温のような低い温度でのアルカリ脱脂液溶解性を達成するにはポリエステルポリオール、およびポリエステルポリオールで構成されるポリウレタンポリオールが好ましい。

また、分子内に少なくとも1個以上の活性水素基を有し、かつカルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を含有する化合物としては、例えば2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物およびこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2,6-ジオキシ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等無水基を有する化合物と活性水素基を有する化合物を反応させてなるカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体等が挙げられる。

#### 【0030】

アルカリ可溶型ポリウレタン水性組成物中にカルボキシル基、スルホン酸基を導入するには、上記酸基含有化合物の少なくとも1種以上を、前記ポリウレタンプレポリマー製造時に共重合させる、もしくは鎖伸長反応時に反応させればよい。これらの酸基は、酸価が30～180の範囲でポリウレタン分子中に導入されることにより、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上であるにもかかわらず、厳しい成形条件においてもその成形に追従できる塗膜の柔軟性を有することができる。

## 【0031】

また、アルカリ可溶型ポリウレタン水性組成物を水中に良好に溶解、又は分散させるために、前記ポリウレタン水性組成物において、カルボキシル基、スルホン酸基を中和するため、中和剤が使用される。

使用できる中和剤としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の塩基性物質が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合物で使用してもよい。中和剤の添加方法としては、前記ポリウレタンプレポリマーに直接添加してもよいし、水中に溶解、又は分散させる時に水中に添加しても良い。中和剤の添加量は、親水性基に対して0.1～2.0当量、より好ましくは0.3～1.3当量である。

## 【0032】

本発明で必要とされる良好なアルカリ可溶性を達成するためには、中和剤として水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウムが含まれていることが好ましい。

また、アルカリ可溶型ポリウレタン水性組成物の水溶解又は分散性を更に良くするため、界面活性剤等を使用してもよい。前記ポリウレタンプレポリマーを合成する際には、有機溶剤を使用することも可能である。有機溶剤を使用する場合、具体例としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N-メチルピロリドン等が挙げられる。反応原料に対する前記有機溶剤の量は、3～50質量%程度が好ましい。

前記ポリウレタンプレポリマーは、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて水中に溶解または分散させる。この温度は、親水性基を中和している塩基性物質の蒸発を防止し、作業性を確保するため室温～70℃程度が好ましい。また、この水等の媒体に分散する際ポリウレタン水性組成物の濃度は、粘度を余り増加させず、貯蔵安定性を保持するため10～50質量%が好ましい。

## 【0033】

また、さらに他の鎖延長剤を反応させることにより高分子量化をはかることも可能である。前記鎖延長剤としては、例えば公知のポリアミン化合物等が使用さ

れる。前記ポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類、ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、2-[(2-アミノエチル) アミノ] エタノール、3-アミノプロパンジオール等のアミノ基と水酸基をもつ化合物、ヒドラジン類、酸ヒドラジド類が挙げられる。前記ポリアミン化合物は、単独で、又は2種以上の混合物で使用される。

また、本発明に係るアルカリ可溶型ポリウレタン水性組成物には、必要に応じて造膜助剤、レベリング剤、消泡剤、耐候安定剤を添加してもよい。

#### 【0034】

次に潤滑機能付与剤について説明する。

潤滑機能付与剤は表面の摩擦係数を低減することによりさらに潤滑性を付与し、かじり等を防止してプレス加工性、しごき加工性を向上する作用を有している。潤滑機能付与剤としては、得られる皮膜に潤滑性能を付与するものであればよいが、ポレオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、フッ素系（ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等）、パラフィン系、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなるものが好ましい。

#### 【0035】

粒子状の潤滑機能付与剤の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $10\mu\text{m}$ を越えると、皮膜の連続性、均一性が失われ潤滑皮膜の下地鋼板との密着性や塗料密着性の低下、潤滑付与剤の剥離が発生することに加え、塗料組成物としての貯蔵安定性が低下する。潤滑機能付与剤のより好ましい平均粒子径は $0.5\sim 6\mu\text{m}$ の範囲内である。潤滑機能付与剤の添加量としては可溶型ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30質量%が好ましい。1%未満では要求される潤滑効果が得られない。30質量%を越えると皮膜強度が低下したり、潤滑付与剤の

剥離が発生するなどの問題がある。潤滑機能付与剤のより好ましい含有量は5～20質量%の範囲内である。

【0036】

シリカは皮膜強度、基材表面との密着性を向上させる場合に添加する。シリカ粒子は、水分散性コロイダルシリカ、粉碎シリカ、気相法シリカなどいずれのシリカ粒子であっても良い。皮膜の加工性、耐食性発現を考慮すると、1次粒子径は2～30nmで、2次凝集粒子径は100nm以下が好ましい。シリカの添加量としてはポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30質量%が好ましい。1%未満では十分な耐食性の向上効果が得られないことと、下層との十分な密着性が得られない。30%を越えると皮膜の伸びが減少するため加工性が低下しかじりが発生しやすくなる。

【0037】

本発明の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板に被覆する可溶型潤滑樹脂皮膜には(A)、(B)、(C)成分以外に、意匠性を付与するための顔料や、導電性を付与する導電性添加剤、増粘剤、消泡剤、分散剤、乾燥剤、安定剤、皮張り防止剤、かび防止剤、防腐剤、凍結防止剤等を目的に応じて、樹脂の物性を低下させない範囲内で添加することができる。

本発明の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板に被覆する可溶型潤滑樹脂皮膜の厚さは0.5～10 $\mu$ mの範囲が望ましい。厚さが0.5 $\mu$ m未満であると、加工時の押圧によりめっき層まで達する損傷を防止できず、かつ摺動が加わるために要求される加工性を得ることが出来ない。10 $\mu$ m以上であると成形時の塗膜剥離粉の発生が増加し金型の手入れを頻繁に実施する必要があるため、生産性を低下させる。また、本発明の燃料タンク用潤滑表面処理ステンレス鋼板に被覆する潤滑樹脂皮膜は目的に応じて両面又は片面に被覆される。

【0038】

本発明の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板に被覆する可溶型潤滑樹脂皮膜の形成方法としてはロールコーター塗装法、スプレー法など従来公知の方法で塗布・焼付して形成することができる。

また、本発明において、さらなる耐食性や密着性を得るために下地にリン酸塩

処理やクロメート処理を施してもかまわない。この場合のクロメート処理としては、電解型クロメート、反応型クロメートおよび塗布型クロメートのいずれの処理をあげることができる。クロメート皮膜は還元したクロム酸にシリカ、磷酸、親水性樹脂の中から少なくとも1種以上を含有したクロメート液を塗布、乾燥したものが好ましい。

## 【0039】

リン酸塩の付着量としては、リン酸塩として $0.5 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。クロメートの付着量としては、金属クロム換算で $5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましい。 $5 \text{ mg/m}^2$ 未満では優れた耐食性効果が得られず、 $150 \text{ mg/m}^2$ を超えると成形時にクロメート皮膜の凝集破壊が起こるなど、加工性を劣化させる。さらに、目的に応じ下地に酸洗処理、アルカリ処理、電解還元処理、コバルトめっき処理、ニッケルめっき処理、シランカップリング処理、無機シリケート処理を施してもかまわない。本発明の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板は、可溶型潤滑樹脂皮膜の上層にさらに潤滑油または潤滑防錆油を塗布することができる。ただし、塗布する潤滑油または潤滑防錆油は、可溶型潤滑樹脂皮膜を膨潤または溶解させないものが望ましい。

## 【0040】

次に、本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜を被覆した可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板をプレス成形、深絞り成形、しごき成形などの成形加工を行う。このような厳しい加工を行っても、本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜の優れた加工性と潤滑性により、十分な成形性が得られ鋼板表面の傷つきやかじりなどが防止される。こうして、本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜を被覆した可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を成形加工した後、潤滑樹脂皮膜は、アルカリや温水、溶剤で処理して除去することができる。さらに、可溶型潤滑樹脂皮膜を除去した後、本発明のステンレス鋼板を溶接し、燃料タンクを製造することができる。本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜は良好な溶解性を有するため、溶接時に悪影響を与えることはない。

## 【0041】

図1(a)～(d)を参照して、本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜を被覆した可溶

型潤滑表面処理ステンレス鋼板の潤滑皮膜形成、成形加工、潤滑樹脂皮膜除去、溶接し燃料タンクの製造の様子を説明する。ステンレス鋼板 1 に本発明の可溶型潤滑樹脂皮膜 2 を被覆し、可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を形成する（図 1（a））。可溶型潤滑樹脂皮膜を被覆したステンレス鋼板を、例えば、深絞り加工して成形製品 3 を得る。この成形製品はステンレス鋼板 1 と潤滑樹脂皮膜 2 からなるが、鋼板 1 にキズやかじりは見られない（図 1（b））。成形加工後、成形製品 3 をアルカリ溶液や温水を用い、スプレー法あるいは浸漬法などで処理して潤滑樹脂皮膜 2 を除去する（図 1（c））。その後、潤滑皮膜を除去した成形製品 3 を溶接し、燃料タンク 4 を製造する（図 1（d））。

【 0 0 4 2 】

### 【実施例】

次に本発明を実施例によって説明する。

#### 1. 供試材

本発明の燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板の原板として表 1 に示す成分構成のステンレス鋼板を用いた。

#### 2. 可溶型ポリウレタン水性組成物の製造

##### （製造例 1）

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 87. 11 g、1, 3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン 31. 88 g、ジメチロールプロピオン酸 41. 66 g、トリエチレングリコール 4. 67 g、アジピン酸、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコールからなる分子量 2, 000 のポリエステルポリオール 62. 17 g、溶剤としてアセトニトリル 122. 50 g を加え、窒素雰囲気下、70℃に昇温、4 時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液 346. 71 g を、水酸化ナトリウム 12. 32 g を水 639. 12 g 中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、2-〔（2-アミノエチル）アミノ〕エタノール 12. 32 g を水 110. 8

8 gで希釈したものをポリウレタンエマルション中に添加、鎖伸長反応させ、更に50℃、150 mmHgの減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、酸価69、固形分濃度25%、粘度30 mPa・sのポリウレタンエマルションAを得た。

## 【0043】

## (製造例2)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた4つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート132.49 g、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン48.49 g、ジメチロールプロピオン酸57.09 g、トリエチレングリコール10.61 g、アジピン酸、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオールからなる分子量2000のポリエステルポリオール141.31 g、溶剤としてアセトン210.00 gを加え、窒素雰囲気下、50℃に昇温、7時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液485.97 gを、水酸化ナトリウム13.80 gを水667.12 g中に溶解させた水酸化ナトリウム水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルション化し、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール15.32 gを水137.88 gで希釈したものをポリウレタンエマルション中に添加、鎖伸長反応させ、更に50℃、150 mmHgの減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトン留去することにより、溶剤を実質的に含まない、酸価56、固形分濃度30%、粘度100 mPa・sのポリウレタンエマルションBを得た。

## 【0044】

## (製造例3)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた4つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート120.69 g、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン44.17 g、ジメチロールプロピオン酸47.0

6 g、トリエチレングリコール 12.44 g、アジピン酸、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオールからなる分子量 2000 のポリエステルポリオール 165.65 g、溶剤としてアセトニトリル 210.00 g を加え、窒素雰囲気下、70℃ に昇温、5 時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液 491.37 g を、水酸化ナトリウム 11.50 g を水 678.01 g 中に溶解させた水酸化ナトリウム水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 14.11 g を水 126.99 g で希釈したものをポリウレタンエマルジョン中に添加、鎖伸長反応させ、更に 50℃、150 mmHg の減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトンを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、酸価 47、固形分濃度 30%、粘度 35 cps のポリウレタンエマルジョン C を得た。

## 【0045】

## 3. 燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板の製造

## (実施例 1)

製造例 1 で得た可溶型ポリウレタン水性組成物	500 重量部
固体潤滑剤 (注 1)	37 重量部 (10*)
(* ウレタン樹脂固形分 100 に対する添加量)	

## (注 1) 固体潤滑剤

軟化点：110℃、平均粒径：2.5  $\mu$ m の低密度ポリエチレンワックス樹脂  
固形分比：40%

以上の構成で表 1 に示す組成比の潤滑皮膜を上記ステンレス鋼板にバーコーター塗装し、180℃の加熱炉を用いて金属板温到達温度 80℃ で焼付乾燥し形成した。

## 【0046】



【表 1】

表 1

	化 学 成 分 (質量%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Ti
オーステナイト系A	0.019	0.38	0.86	0.028	0.003	9.58	18.09	—	—	0.038	—
オーステナイト系B	0.018	0.44	0.85	0.026	0.001	12.26	17.21	2.82	—	0.035	—
オーステナイト系C	0.033	1.43	1.07	0.028	0.001	6.85	17.17	—	2.23	0.060	—
オーステナイト系D	0.028	1.85	0.69	0.021	0.015	10.03	17.87	0.64	2.09	0.045	—
フェライト系E	0.004	0.09	0.13	0.024	0.001	—	17.45	1.19	—	0.012	—
フェライト系F	0.010	0.50	0.35	0.024	0.007	—	11.05	—	—	—	0.23
二相系G	0.020	0.46	1.75	0.020	0.001	5.15	21.68	2.93	—	0.130	—

## 【0047】

## 実施例2～48及び比較例1～7

実施例2～48においては、ステンレス鋼板および可溶型潤滑皮膜組成を後記表1に示す配合とする以外は実施例1と同様に行い、燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板を製造した。可溶型潤滑皮膜としては、上記可溶型ポリウレタン水性組成物以外に、

- ・分子量20000のポリエチレングリコール
- ・分子量60000のイソシアネート変性ポリエチレングリコール
- ・分子量20000のポリプロピレングリコール
- ・完全ケン化型ポリビニルアルコール
- ・アクリル酸／スチレン／マレイン酸の混合物からなるアクリル樹脂

を用いた。また、シリカについては、平均粒径10～20nm、pH8.6、加熱残分約20%のコロイダルシリカを用いた。

比較例については上記ステンレス鋼板に潤滑油（ジョンソン製ワックス#122）のみを塗布処理したものとした。

## 【0048】

## 4. 性能評価

これらのサンプルに対して以下の試験および性能評価を行った。

## (1) ガラス転移温度測定

粘弾性スペクトロメーター、VHS型（岩本製作所製）を用いて、周波数10Hz、温度上昇速度5.0℃/min、サンプル長5cm、振幅0.01mmの条件で動的粘弾性を測定し、そのtanδのピークをガラス転移温度とした。

## （2）プレス成形性評価

円筒ポンチの油圧成形試験機により、下記条件で成形試験を行い、限界絞り比（LDR）および加工後外観による型かじり性を評価した。成形試験の温度条件として、室温および昇温条件下（100℃）の2水準で評価を実施した。

- ・ポンチ径：40mmφ    ・ブランク径68～97.5mm
- ・ダイス径：43mmφ
- ・しわ押さえ荷重：1ton
- ・素材は潤滑油ジョンソンワックス#122塗布、潤滑樹脂被覆材は無塗油

【0049】

型かじり性の評価は次の指標に依った。

- ◎：鋼板表面の欠陥無し
- ：鋼板表面の欠陥無し、摺動面わずかに変色
- △：鋼板表面にわずかにかじり疵発生
- ×：鋼板表面に線状かじり疵多数発生

【0050】

## （3）脱脂性評価

FC-4358脱脂液（日本パーカライジング製、pH=10.5に調整、温度40℃）を試験片に8秒間スプレーした後水洗し、乾燥後の皮膜残存率を赤外分光分析にて測定し評価した。

- ◎：皮膜残存無し
- ：皮膜残存5%以下
- △：皮膜残存5%超10%以下
- ×：皮膜残存10%超

【0051】

## （4）耐食性評価

ガソリンに対する耐食性を評価した。方法は油圧式成形機によりフランジ幅8

0 mm、直径 5 0 mm、深さ 2 0 mm の平底円筒絞り加工した試料に試験液を入れて、シリコンゴム製リングを介してガラスで蓋をした。この試験後の腐食状況を目視観察した。なお、加工後脱脂により、潤滑樹脂皮膜を除去した試料を用いた。

<試験条件>

試験液：ガソリン＋蒸留水 1 0 %＋蟻酸 2 0 0 p p m

試験期間：4 0 ℃で 5 週間

【0 0 5 2】

<評価基準>

○：赤錆発生 0. 1 %未満

△：赤錆発生 0. 1 %以上 5 %未満

×：赤錆発生 5 %以上

表 2、3 に示すように、本発明に属す可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板はいずれも、成形性に優れ、加工後カス発生しにくく、耐食性に優れ、また皮膜除去性も良好である。

【0 0 5 3】

【表2】

表 2 評価結果

No	ステレス鋼板種	クロム量 ト付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	潤滑皮膜耐 腐蝕	固体潤滑剤種類及び組成比					シリ カ添加 量 (%)	膜 厚 (μm)	ガラス 転移温 度 (°C)	LDR		脱脂性評価 アルカリ脱 脂性評価 残存率	耐食性 結果	備 考
				PEワックス A添加量 (%)	PEワックス B添加量 (%)	PTEワックス 添加量 (%)	パラフィンワ ックス添加量 (%)	ステアリン酸Ca ワックス添加量 (%)				室温	100 °C			
1	オーステナイト系A	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.22	◎	◎	○	本 明 例
2	オーステナイト系B	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.22	◎	◎	○	
3	オーステナイト系C	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.31	◎	◎	○	
4	オーステナイト系D	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.20	◎	◎	○	
5	フェライト系E	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.29	◎	◎	○	
6	フェライト系F	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.36	◎	◎	○	
7	相系G	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.11	◎	◎	○	
8	フェライト系A	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.28	◎	◎	○	本 明 例
9	フェライト系B	未処理	PEG-A	10					0	1.0	-	2.28	◎	◎	○	
10	フェライト系C	未処理	PEG-B	10					0	1.0	-	2.28	◎	◎	○	
11	フェライト系D	未処理	PEG	10					0	1.0	-	2.28	◎	◎	○	
12	フェライト系E	未処理	PVA	10					0	1.0	-	2.28	◎	◎	○	
13	フェライト系E	未処理	アクリル	10					0	1.0	85	2.28	◎	◎	○	
14	フェライト系E	未処理	ウレタンA		10				0	1.0	200	2.28	◎	◎	○	
15	フェライト系E	未処理	ウレタンA			10			0	1.0	200	2.27	◎	◎	○	本 明 例
16	フェライト系E	未処理	ウレタンA				10		0	1.0	200	2.27	◎	◎	○	
17	フェライト系E	未処理	ウレタンA					10	0	1.0	200	2.27	◎	◎	○	
18	フェライト系E	未処理	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.29	◎	◎	○	
19	フェライト系E	未処理	ウレタンA	15					0	3.0	200	2.31	◎	◎	○	
20	フェライト系E	未処理	ウレタンA	10					0	2.0	200	2.29	◎	◎	○	
21	フェライト系E	未処理	ウレタンB	10					0	1.0	170	2.30	◎	◎	○	
22	フェライト系E	未処理	ウレタンC	10					0	1.0	150	2.29	◎	◎	○	比 較 例
23	オーステナイト系A	未処理	ウレタンB	10					0	0.5	200	2.28	◎	◎	○	
24	オーステナイト系A	未処理	ウレタンC	10					0	5.0	170	2.25	◎	◎	○	
1	オーステナイト系A	未処理	ウレタンC						0	1.0	150	2.22	◎	◎	○	
2	オーステナイト系B	未処理	未処理									2.11	△	△	○	
3	オーステナイト系C	未処理	未処理									2.10	△	△	○	
4	オーステナイト系D	未処理	未処理									2.10	△	△	○	
5	フェライト系E	未処理	未処理									2.19	△	△	○	
6	フェライト系F	未処理	未処理									2.25	△	△	○	
7	二相系G	未処理	未処理									2.00	△	△	○	

(注) 樹脂

固体潤滑剤種類

PEG-A: ポリエチレングリコール (分子量200000)  
 PEG-B: イソソシアレート変性ポリエチレングリコール (分子量600000)  
 PEG-C: ポリアロビレングリコール (分子量200000)  
 PVA: ポリエチレングリコール (完全ケン化型)  
 アクリル: アクリル酸-スチレン-マレイン酸の混合物  
 ウレタンA~C: 実例記載のウレタン組成物A~C

PEワックスA: 低密度ポリエチレンワックス、軟化点110°C、平均粒径4.0 μm  
 PEワックスB: 低密度ポリエチレンワックス、軟化点110°C、平均粒径2.5 μm  
 PTFEワックス: ポリテトラフルオロエチレンワックス、平均粒径3.5 μm  
 パラフィンワックス: 合成パラフィンワックス、融点105°C、平均粒径5.0 μm  
 ステアリン酸カルシウムワックス: 平均粒径2.0 μm  
 シリカ  
 コロイダルシリカ: 平均粒径10~20 nm、pH 8.6、加熱後分約20%

【0054】

【表3】

表 3 評価結果

No	ステレンス鋼板種	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	腐蝕皮膜 種	固体潤滑剤種類及び組成比					シリ カ添 加量 (%)	膜 厚 (μm)	ガラス 転移温 度 (°C)	LDR	型かじり性評 価結果		脱脂性評価 アルカリ脱 脂後皮膜残 存率	耐食性結 果	備 考
				PEワックス A添加量 (%)	PEワックス B添加量 (%)	PTワックス 添加量 (%)	パラフィンワ ックス添加量 (%)	ステアリン酸Ca ワックス添加量 (%)					室温	100 °C			
25	オーステナイト系A	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.23	◎	◎	◎	○	
26	オーステナイト系B	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.22	◎	◎	◎	○	
27	オーステナイト系C	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.31	◎	◎	◎	○	
28	オーステナイト系D	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.20	◎	◎	◎	○	
29	フェライト系E	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.29	◎	◎	◎	○	
30	フェライト系F	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.23	◎	◎	◎	○	
31	二相系G	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.38	◎	◎	◎	○	
32	フェライト系E	20	ウレタンA	10					0	1.0	200	2.11	◎	◎	◎	○	
33	フェライト系E	20	PEG-A	10					0	1.0	200	2.28	◎	△	◎	○	
34	フェライト系E	20	PEG-B	10					0	1.0	200	2.28	◎	△	◎	○	
35	フェライト系E	20	PEG	10					0	1.0	200	2.28	◎	△	◎	○	
36	フェライト系E	20	PVA	10					0	1.0	200	2.28	◎	△	◎	○	
37	フェライト系E	20	アクリル	10					0	1.0	200	2.28	◎	△	◎	○	
38	フェライト系E	20	ウレタンA		10				0	1.0	85	2.28	◎	△	◎	○	
39	フェライト系E	20	ウレタンA			10			0	1.0	200	2.29	◎	◎	◎	○	
40	フェライト系E	20	ウレタンA				10		0	1.0	200	2.27	◎	◎	◎	○	
41	フェライト系E	20	ウレタンA	10				10	0	1.0	200	2.27	◎	◎	◎	○	
42	フェライト系E	20	ウレタンA	15					0	1.0	200	2.29	◎	◎	◎	○	
43	フェライト系E	20	ウレタンA	10					0	3.0	200	2.31	◎	◎	◎	○	
44	フェライト系E	20	ウレタンB	10					0	2.0	200	2.29	◎	◎	◎	○	
45	フェライト系E	20	ウレタンB	10					0	1.0	170	2.30	◎	◎	◎	○	
46	フェライト系E	20	ウレタンC	10					0	1.0	150	2.29	◎	◎	◎	○	
47	オーステナイト系A	20	ウレタンB	10					0	0.5	200	2.29	◎	◎	◎	○	
48	オーステナイト系A	20	ウレタンC	10					0	5.0	170	2.25	◎	◎	◎	○	
1	オーステナイト系A	未処理	未処理						0	1.0	150	2.22	◎	◎	◎	○	
2	オーステナイト系B	未処理	未処理									2.11	△	△	◎	○	
3	オーステナイト系C	未処理	未処理									2.10	△	△	◎	○	
4	オーステナイト系D	未処理	未処理									2.20	△	△	◎	○	
5	フェライト系E	未処理	未処理									2.10	△	△	◎	○	
6	フェライト系F	未処理	未処理									2.19	△	△	◎	○	
7	二相系G	未処理	未処理									2.25	△	△	◎	○	
												2.00	△	△	◎	○	

注) 樹脂

固体潤滑剤種類

PEG-A: ポリエチレングリコール (分子量200000)  
 PEG-B: イソシアネート変性ポリエチレングリコール (分子量600000)  
 PEG: ポリエピヒドロリングリコール (分子量200000)  
 PVA: ポリビニルアルコール (完全ケン化型)  
 アクリル: アクリル酸-スチレン-マレイン酸の混合物  
 ウレタンA~C: 実例記載のウレタン組成物A~C

シリカ  
 コロイダルシリカ: 平均粒径10~20nm, pH8.6, 加熱残分約2.0%

【0055】

【発明の効果】

本発明によって、成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板および燃料タンクの製造方法を提供でき、燃料タンク用途への寄与が著しい。したがって、本発明の産業上の価値は極めて高いといえる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るステンレス鋼板から燃料タンクを製造する過程を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ステンレス鋼板
- 2 可溶型潤滑皮膜
- 3 成形製品
- 4 燃料タンク

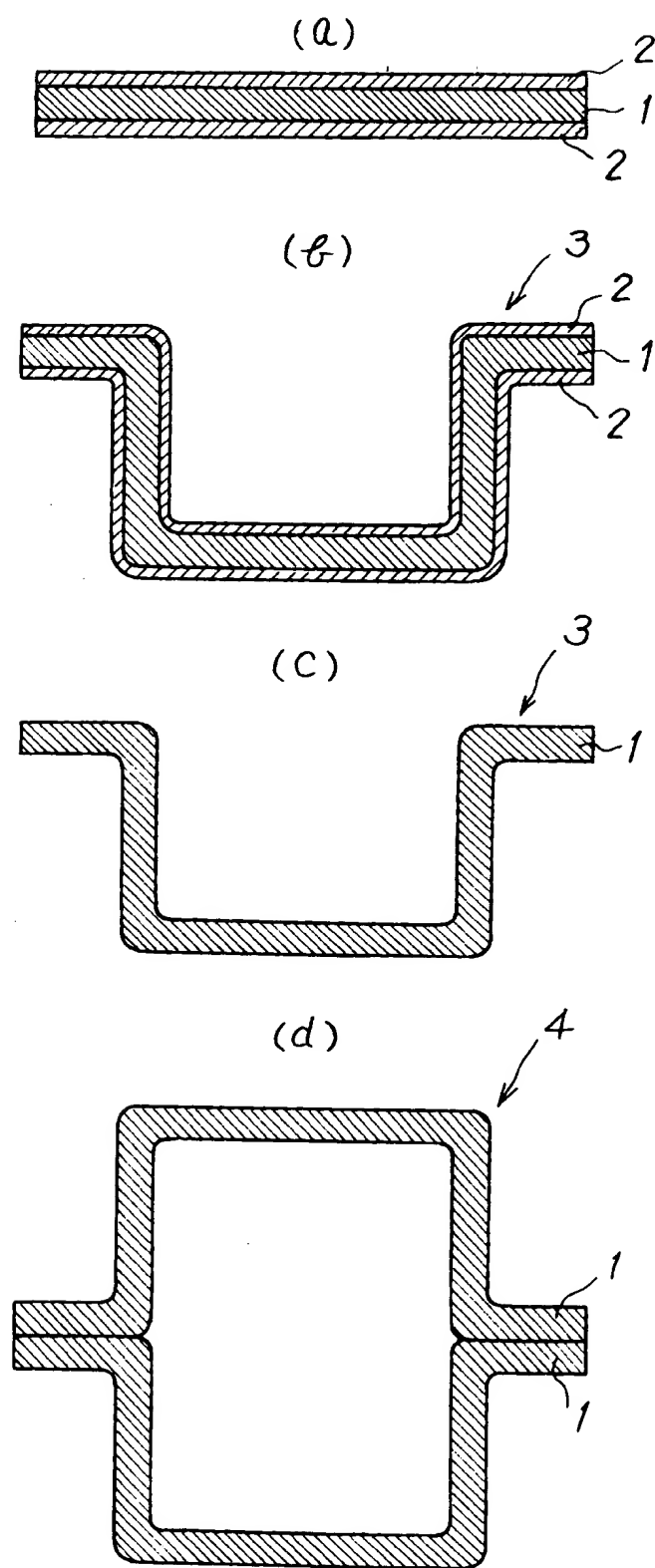
特許出願人 新日本製鐵株式会社 他 1 名

代理人 弁理士 椎 名 彊

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板および燃料タンクの製造方法を提供する。

【解決手段】 可溶型潤滑樹脂皮膜を、両面または片面に有することを特徴とする成形性に優れた燃料タンク用可溶型潤滑表面処理ステンレス鋼板。可溶型潤滑樹脂皮膜は、カルボキシル基もしくはスルホン酸基を分子中に含有し、乾燥皮膜のガラス転移温度が100℃以上であるアルカリ可溶型ポリウレタン水性組成物（A）および該ポリウレタン組成物に対して1～30質量%の潤滑機能付与剤（B）を主成分とすることが好ましい。

【選択図】 図1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名

新日本製鐵株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

1. 変更年月日 1992年 1月22日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号  
氏 名 武田薬品工業株式会社